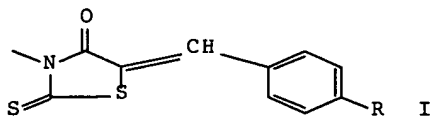


L3 ANSWER 15 OF 23 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS  
 AN 1990:129160 HCAPLUS Full-text  
 DN 112:129160  
 TI Photoconductive toners having a polymer regularly substituted with a  
 benzylidenerhodanine group  
 IN Nishiguchi, Toshihiko; Koyama, Yoshihiro  
 PA Mita Industrial Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM G03G009-08  
 ICS C08F008-34  
 CC 74-3 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other  
 Reprographic Processes)  
 FAN.CNT 1

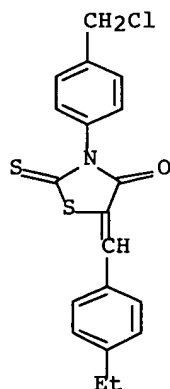
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01173065	A2	19890707	JP 1987-333457	19871228
GI					



AB Photoconductive toners contain a chain polymer regularly substituted with a  
 rhodanine-containing group I (R = C1-6 alkyl, OH) at its side chains. The  
 toners exhibit good photocond. toward visible ray without using carrier-  
 generating pigment and provide high quality color images. Thus, p-  
 chloromethylstyrene was treated with 3-carboxymethyl-5-(p-  
 ethylbenzylidene)rhodanine from 3-carboxymethylrhodanine and p-  
 ethylbenzaldehyde then the resulted monomer was polymerized to give a polymer.  
 A dispersion containing the polymer 90 and acrylic monomer-styrene copolymer  
 100 parts was spray-dried, and the resulted toner was mixed with a ferrite  
 carrier to give an electrophotog. developer which gave high quality yellow  
 images by using blue light.  
 ST photoconductive electrophotog toner rhodanine polymer;  
 benzylidenerhodanine polystyrene electrophotog toner photoconductor;



- visible ray sensitive photoconductor toner; regularly rhodanine branched polymer photoconductor
- IT Quaternary ammonium compounds, uses and miscellaneous  
 RL: USES (Uses)  
 (photoconductor from, for electrophotog. developer toner, with visible ray sensitivity)
- IT Electrophotographic photoconductors  
 (polymer regularly substituted with benzylidenerhodanine group, visible ray-sensitive, for electrophotog. developer toner)
- IT Electrophotography  
 (developers, toners, photoconductive, polymer regularly substituted with benzylidenerhodanine group, visible ray-sensitive)
- IT Electrophotographic developers  
 (toners, photoconductive, polymer regularly substituted with benzylidenerhodanine group, visible ray-sensitive)
- IT 124239-55-0 124331-35-7 125785-18-4  
 RL: USES (Uses)  
 (photoconductor, visible ray-sensitive, for electrophotog. developer toner)
- IT 79-41-4, reactions 920-46-7, Methacryloyl chloride 1438-16-0, 3-Aminorhodanine 1592-20-7, p-Chloromethylstyrene 4748-78-1 5718-83-2, 3-Carboxymethylrhodanine 124347-15-5, 3-Carboxymethyl-5-(p-ethylbenzylidene)rhodanine 124347-16-6, 3-(p-Chloromethylphenyl)-5-(p-ethylbenzylidene)rhodanine 124353-38-4, 3-Amino-5-(p-ethylbenzylidene)rhodanine 124353-79-3, 3-(p-Chloromethylphenyl)rhodanine  
 RL: RCT (Reactant)  
 (reaction of, photoconductor from, for electrophotog. developer toner with visible ray sensitivity)
- IT 124347-16-6, 3-(p-Chloromethylphenyl)-5-(p-ethylbenzylidene)rhodanine  
 RL: RCT (Reactant)  
 (reaction of, photoconductor from, for electrophotog. developer toner with visible ray sensitivity)
- RN 124347-16-6 HCAPLUS
- CN 4-Thiazolidinone, 3-[4-(chloromethyl)phenyl]-5-[(4-ethylphenyl)methylene]-2-thioxo- (9CI) (CA INDEX NAME)





## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-173065

⑤ Int. Cl.

G 03 G 9/08  
C 08 F 8/34

識別記号

3 9 4  
MHQ

庁内整理番号

7265-2H  
7311-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)7月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 光導電性トナー

⑯ 特 願 昭62-333457

⑰ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑱ 発 明 者 西 口 年 彦 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社  
内⑲ 発 明 者 小 山 喜 洋 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社  
内

⑳ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

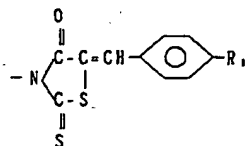
## 明細書

## 1. 発明の名称

光導電性トナー

## 2. 特許請求の範囲

(1) 鎖状高分子の側鎖に規則的に下記構造式のローダニン誘導体



(式中 R<sub>1</sub> は炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基、水酸基を示す) を有する重合体成分を含有することを特徴とする光導電性トナー。

(2) 定着用樹脂 10.0 重量部当たり電荷輸送材料を 10 乃至 50 重量部使用することを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の光導電性トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光導電性トナーに関し、より詳細に

は粒子個々の感光特性及び着色性が均一な光導電性トナーに関する。

(従来技術)

電子写真技術を応用した画像形成方法の代表的なものとしては、感光体上に形成した静電潜像をトナーにより顕像化してトナー画像を形成し、このトナー画像を普通紙等の転写材料に転写して複写物を得るゼログラフィー法、感光材料を直接現像して複写物とするエレクトロファクス法などがあげられるが、これらの方法はいずれも現像工程を必要とするため、その実施での装置が複雑かつ高価になるという欠点がある。

そこでかかる欠点を解消するものとして、光導電性トナーを導電性基板上に均一に付着させ、トナー層を形成し、このトナー層に帯電及び像露光を施し、露光部の光導電性トナーの電荷を消失するか或いは弱化して静電潜像を形成した後、未露光部の電荷を有する光導電性トナーのみを転写材料に転写するようにした画像形成方法が知られている。この画像形成方法に使用される光導電性ト

ナーは一般に、結着樹脂中に着色剤と共に光導電性物質を分散させた樹脂微粒子であり、光導電性物質としては、酸化亜鉛、セレン等の無機系の光導電体やポリビニルカルバゾール(PVC)、ヒドラゾン等の光導電性高分子や低分子光導電化合物の有機系の光導電体が使用されている。そして、これらの光導電体は可視光に対する光導電性が乏しいために、実用に際しては可視光での感光性と増感性をしめす有機色素や顔料等の増感剤を光導電体と共に使用している。このように光導電性トナーは色相と光導電性及び感光性と多くの機能を担った樹脂微粒子であり、良好な現像特性をしめすには、各添加剤を結着樹脂中に一様に分散し、トナー表面に存在させ各トナー粒子表面の特性を均一にする必要がある。

(発明が解決しようする問題点)

しかしながら、着色剤と光導電体及び増感剤としての顔料の各成分をトナー粒子個々の結着樹脂中に微細且つ一様に分散し、粒子表面に存在させることは困難であり、特に増感剤としての顔料は

結着樹脂中で凝集体として存在しやすく、微細に分散不良を起こすためにトナー粒子個々の現像特性を一定にすることは困難であった。また、光導電性カラートナーの場合、光導電体と増感剤がトナーの色相を粗悪なものにし、鮮彩さを欠く画像になってしまうという欠点もあった。

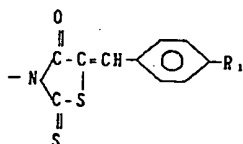
そこで、本発明の目的は増感剤としてキャリア発生顔料を含有することなく可視光で光導電性を示す光導電性トナーを提供するにある。

本発明の他の目的は、できるだけ少ない構成成分からなり、粒子個々の感光特性が均一な光導電性トナーを提供するにある。

更に、本発明の他の目的は、色相の鮮彩な光導電性カラートナーを提供するにある。

(問題点を解決するための手段及び作用)

(1) 鎖状高分子の側鎖に規則的に下記構造式のローダニン誘導体



(式中R<sub>1</sub>は炭素数1～6の低級アルキル基、水酸基を示す)を有する重合体成分を含有する定着樹脂媒質中に電荷発生材料を分散乃至相溶させて光導電性トナーを得ることより上記問題点を解決し、本発明の目的が達成される。

本発明の重合体は、側鎖に環の5位の位置にベンジリデン基が導入されたローダニンを有する重合単位が反復された構造となる。そしてローダニン環部が電子受容体、ベンジリデン部が電子供与体となって分子内電荷移動型錯体を形成して発色し、この光励起によって光キャリアが発生する。特に、本発明による重合体では、特にベンジリデン基のバラ位に電子供与性基を導入することで、

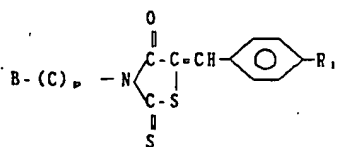
ベンジリデン基の電子供与性が強まり、可視光域で光吸収が現れ、増感剤の添加を必要とせず可視光領域で優れた光導電性をしめす。

前述したように、本発明の重合体は、ローダニン誘導体を有する重合単位を規則的に有する為、良好な光導電性を示し、定着樹脂媒質中に重合体を分散乃至相溶してトナー化するだけで、粒子個々の感光特性が均一である光導電性トナーが得られる。

また、本発明の重合体はそれ自身が鮮やかな黄色をしめし、着色剤を含有することなく光導電性のカラートナーが得られる。

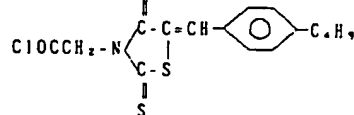
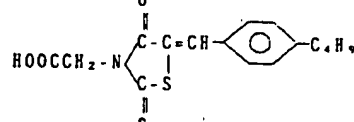
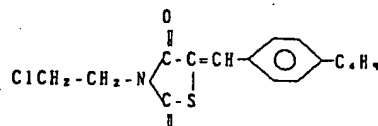
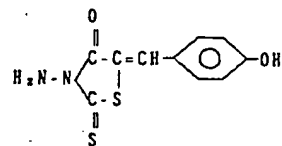
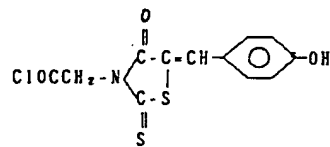
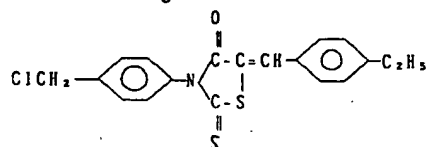
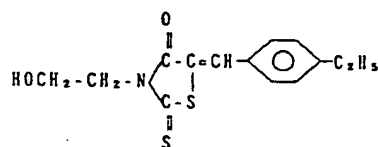
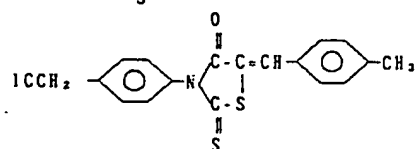
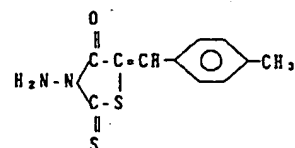
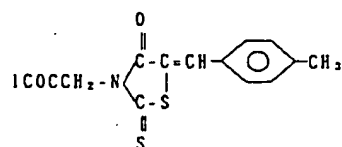
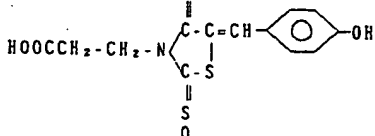
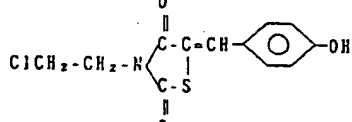
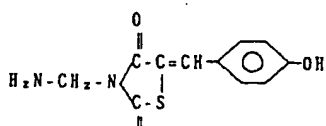
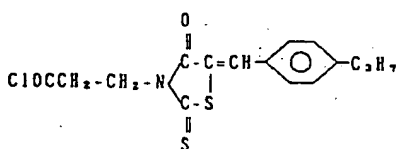
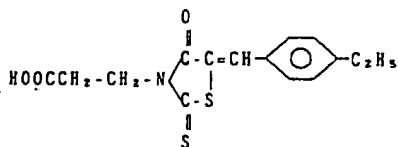
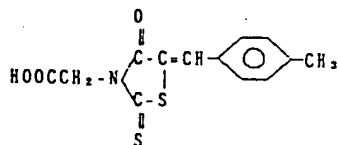
(発明の好適対応)

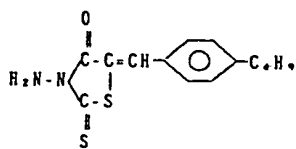
本発明に使用するローダニン誘導体としては、下記一般式、



(式中Bは反応性を有する置換基、Cは2価の有機基、R<sub>1</sub>は低級アルキル基、水酸基、Pは1または2を示す)で表される。Cは炭素数4以下のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、カルボニルオキシエチル、カルボニルオキシプロピル基等のカルボニルオキシアルキレン基が例示される。R<sub>1</sub>には、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル基等の低級アルキル基が例示される。

具体的には、

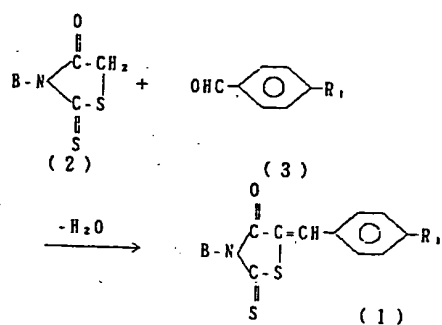




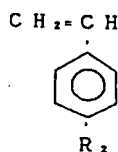
上げることができる。

上記具体例に示すように反応性置換基 B としては、 $-\text{COOH}$   $-\text{CH}_2\text{Cl}$   $-\text{OH}$   $-\text{COCl}$   $-\text{NH}_2$  等が例示される。

これらのローダニン誘導体は、種々の方法、例えば下記反応式により合成することができる。

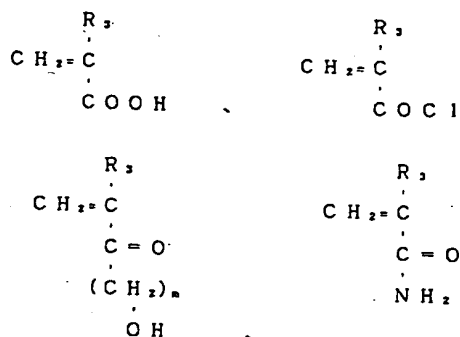


下記一般式、



(式中  $\text{R}_2$  は  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2$   $\text{Cl}$ 、 $-\text{COOH}$  を示す) で表されるスチレン系単量体、

下記一般式、



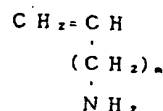
(式中  $\text{R}_3$  は水素原子およびメチル基を示し、ま

(式中 B 及び  $\text{R}_1$  は前記と同じ)

即ち、ローダニン誘導体は (2) で表される 3-置換ローダニンと、(3) で表される P-置換ベンズアルデヒドを等モル反応させることにより得ることができる。

そして、ローダニン誘導体を規則的に側鎖に有する重合体を得るために、特に上記ローダニン誘導体を結合させたラジカル重合性単量体を、ラジカル開始剤の存在下に重合することにより簡単に生成することができる。

そして、上記ローダニン誘導体を結合したラジカル重合性単量体となるための、ローダニン誘導体との反応性を有する置換基を具備したラジカル重合性の単量体としては、例えば下記一般式

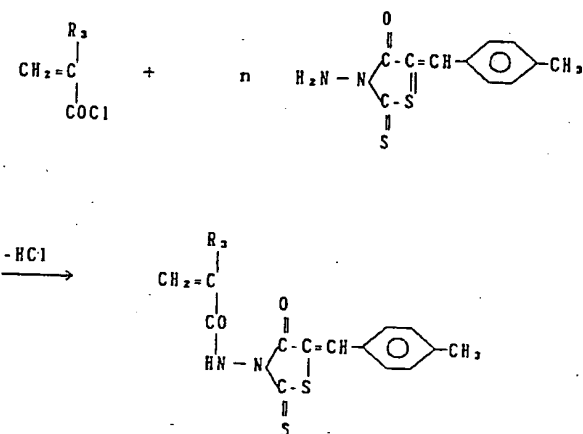


(式中  $m$  は 0 ~ 3 の整数を示す) で表されるオレフィン系単量体、

た  $m$  は前記と同じ) で表されるアクリルまたはメタクリル系単量体が例示される。

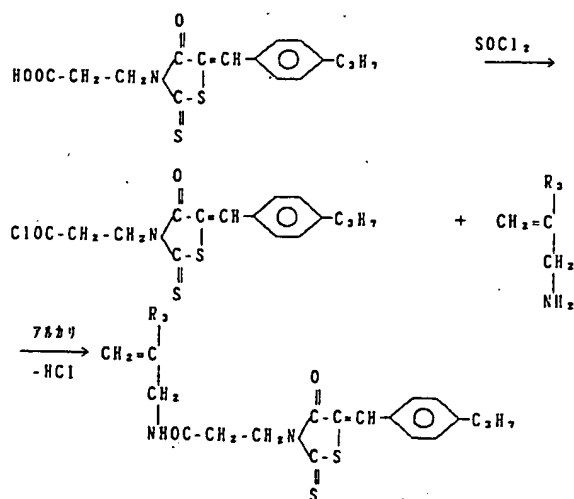
前期単量体とローダニン誘導体との反応は、例えば下記反応式によって達成される。

(1)

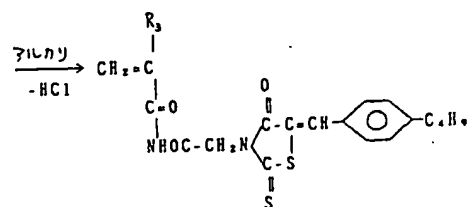
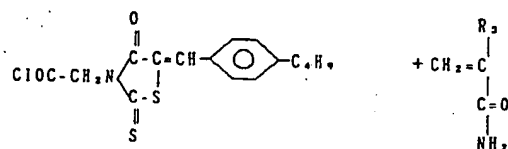


(3)

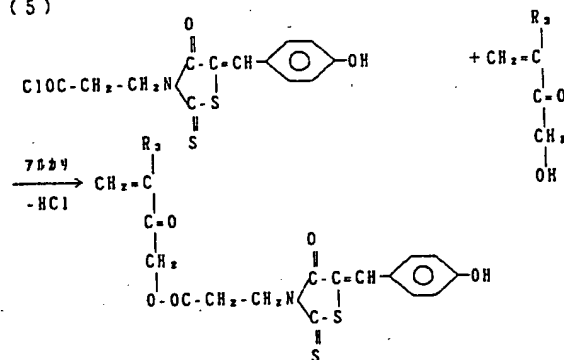




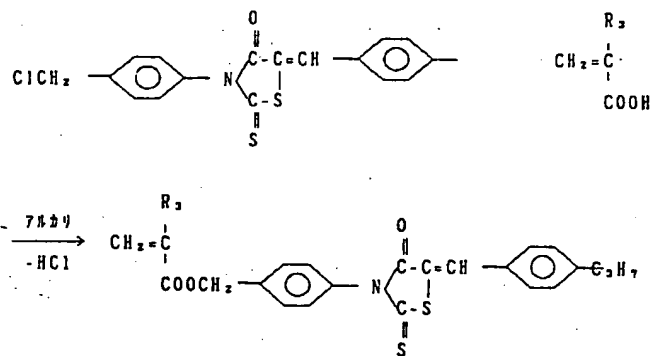
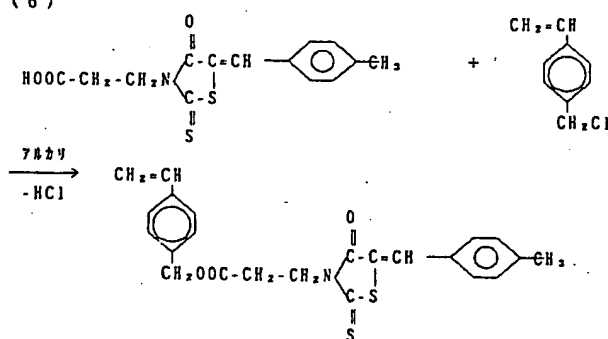
(4)



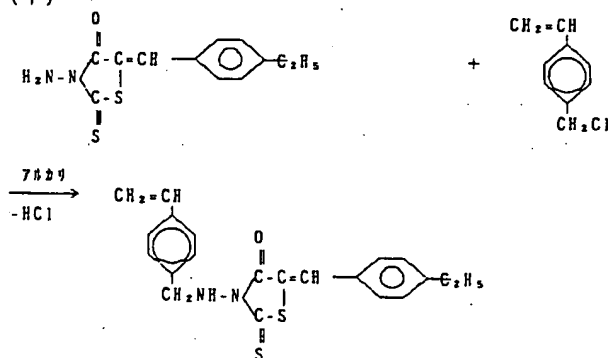
(5)



(6)



(7)



(8)

これらの反応に使用するアルカリとしては、ピリジン、トリエチルアミン等が使用される。

そして、これらの単量体は、テトラヒドロフラン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジクロルメタン等の溶媒中アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物や、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ラウロイル等の過酸化物等のラジカル開始剤存在下に加熱することによって容易に重合させることができる。

ラジカル開始剤濃度は、仕込み単量体当たり 0 .

1重量%~10重量%であることが好ましい。重合温度は用いるラジカル開始剤の種類によって異なるが、通常20~100℃が好ましい。また、重合時間は1~50時間が好ましい。得られる重合体は、単量体濃度、ラジカル開始剤濃度および重合温度を選ぶことによって重量平均分子量が10,000~40,000の範囲に広く調節することができる。

上記重合体をブレンドする定着用の樹脂媒質としては、この種のトナーの製法に使用される樹脂類が使用され、特に好適なものとしては、種々のモノ乃至はジエチレン系の不飽和単量体、特に

(a) ビニル芳香族単量体、(b) アクリル系単量体の単独重合体や共重合体等が使用される。

上記(a)の単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -クロルスチレン、ビニルキシレン、等やビニルナフタレン等をあげることができ、(b)の単量体としてはメタクリル酸、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレ

ート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-アミノプロピルアクリレート、3-N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、アクリルアミド等を挙げるができる。

これらの単量体(a)あるいは(b)と組合せて、或いは単独で使用される他の単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の他には無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の他のエチレン系不飽和カルボン酸或いはそのエステル類や、酢酸ビニル等のびにるエステル類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルエーテル類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げるができる。これらの樹脂の分子量は3,000乃至300,000、特に5,000乃至200,000の範囲にあるのが望ましい。

そして、前述した本発明の重合体は上記定着樹脂媒質当り50乃至200重量部使用することで、

感光性と光導電性及び定着性の良好なトナーとなる。

また、前述したローダニン誘導体を具備するラジカル重合性単量体と上述した定着樹脂媒質となる単量体を共重合させて、直接定着樹脂媒質中に本発明の重合体を含有させることもできる。

また、トナーが熱定着性トナーであるとき、上記重合体の軟化点は50~200℃、好ましくは、軟化点70~170℃を有するものが好ましい。

可視光での光導電性を増す為には本発明の重合体とともに、電荷輸送材料を使用してもよく、添加する電荷輸送材料としては、それ自体公知の電子輸送物質並びに正孔輸送物質が使用できる。具体的には、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基等の電子受容性基を有する電子受容物質、例えば、テトラシアノエチレン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物、ジニトロアントラセン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等のニトロ化合物；電子供与性物質、例えば、N,N-ジエチルアミノベンズアルデヒド

N,N-ジフェニルヒドラゾン、N-メチル-3-カルバゾールアルデヒド、N,N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物、2,5-ジ(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ジ(4-N,N-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルミアノスチリル)アントラセン等のスチエル系化合物、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-3(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノスチリル)-5-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、2-(4-ジエチルア

ミノスチリル) - 6 - ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、トリフェニルアミン、4, 4 - ビス (N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ) ビフェニルなどのアミン誘導体、スチルベン系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、インドール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の縮合多環族化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリジニルブレン、ポリビニルアントラセン、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂等が例示される。上記電荷輸送物質は、一種または二種以上使用され、トナーの定着性及び凝集性を考慮して重合体中に添加し、重合体100重量部当り20乃至50重量部、好ましくは30乃至40重量部使用される。

また、光導電性トナーを黒色乃至他の色相に着色する着色剤としては、例えばカーボンブラック、ランプブラック (C.I.No.77266)、クロムイエロー (C.I.No.14090)、ハンザイエロー (C.I.No.1166

0、11680、等)、ベンジジンイエロー (C.I.No.21100 等)、スレンイエローG (C.I.No.70600)、キノリンイエロー (C.I.No.47005)、パーマネントオレンジGTR (C.I.No.12305)、ブラゾンオレンジ (C.I.No.21160)、ウオッチャングレッド (C.I.No.15868)、パーマネントレッド (C.I.No.12310 等)、ブリリアントカーミン38 (C.I.No.16105)、ブリリアントカーミン6B (C.I.No.15850)、デュボンオイルレッド (C.I.No.26105)、ピラズロンレッド (C.I.No.21120)、リソールレッド (C.I.No.15630)、ローダミンB レーキ (C.I.No.45170)、レーキレッドC (C.I.No.45435)、アニリンブルー (C.I.No.77103)、カルコオイルブルー (C.I.No.azoec Blue 3)、メチレンブルークロライド (C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー (C.I.No.74260)、マラカイトグリーンオクサレート (C.I.No.42000) 等、またはニグロシン染料、スピロンブラック等やC.I.Solvent Yellow 60、C.I.Solvent Red 27、C.I.Solvent Blue 35、C.I.Solvent Green 15、C.I.Solvent Brown 5、等の油溶性染料などが例示され、

特に光導電性及着色性の点から油溶性染料が好ましい。

これらの着色剤は、一種または二種以上混合して用いられ、例えば結着樹脂100重量部当り1乃至30重量部好ましくは2乃至20重量部用いられる。なお、必要に応じてトナーの電荷を制御するため、上記トナーは、他の添加剤として、電荷制御剤、例えば、ニグロシン染料 (C.I.No.50415B)、オイルブラック (C.I.No.26150)、スピロンブラック等の油溶性染料や、ナフテン酸、サリチル酸、オクチル酸、後記脂肪酸、樹脂酸のマンガ、鉄、コバルト、鉛、亜鉛、セリウム、カルシウム、ニッケル等の金属塩である金属石鹸等あるいは含金属アゾ染料、ピリミジン化合物、アルキルサリチル酸金属キレート等を、前記結着樹脂当り0.01~5重量%含有させてもよい。

また、上記トナーは、前記定着ローラにトナーが付着するのを防止するため、オフセット防止剤、例えば、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックスなどの各種ワック

ス、炭素原子数4以上のオレフィン単量体の低分子量オレフィン重合体、脂肪酸アミド、シリコンオイル等を、トナー当り0.5~15重量%含有してもよい。

なお、必要に応じてトナーの流動性等を改良するため、シランカップリング剤、シリコンやフッ素化合物等の外添剤によりトナーを表面処理を行ってもよい。

また、本発明の光導電性トナーの製造方法は、ローダニン誘導体を側鎖に有する鎖状高分子重合体と電荷輸送材料及び必要に応じて着色剤やその他の添加剤を混合し、混練した後これを微粉砕する。あるいは、前記混合物を適当な溶媒に混合分散して、得られる溶液をスプレードライ法によって粒径5乃至50 $\mu$ mのトナーが生成される。

本発明のトナーを使用する画像形成としては、アルミ板、ブリキ板等の金属板やこれらのドラム他に、ネサガラス等の透明導電性基体が使用される。基体上にトナー相を形成するには、それ自体公知の任意の手段を用いることができ、例えば

前述したトナー組成物を磁性キャリアと混合して、この二成分系組成物を形成し、これを内部に磁石を備えたスリーブ上に供給して時期ブラシを形成し、この磁気ブラシで導電性基体を摺擦し、基体上にトナー層を形成させる。また、帯電トナーをファブラシ上に支持し、これで導電性基体を摺擦することにより、基体上にトナー層を形成させる。この場合、導電性基体とスリーブ或いはファブラシとの間にバイアス電圧を印加すると、トナー層の形成が一層容易に行われる。導電性基体上に形成されるトナー層は既にトナー自体の帯電が行われているが必要があれば、コロトロン等による強制帯電を行ってもよい。トナー層の厚みは、トナー粒子が一層乃至数層にわたって形成されるようなものであり、その塗布量は単位面積当りの重量で、一般に8乃至50g/m<sup>2</sup>のようなものである。

画像露光は、フラッシュランプによる全面一様露光や、ハロゲンランプ等を用いたスリット露光により行うことができる。露光量は、光導電性トナーの感度によっても大きく変化するが、一般に

50乃至200lux・secの範囲が相当である。

転写手段としては、それ自体公知のコロナ放電転写やローラ電極による転写を用いることができ、定着操作はその自体公知のヒーター内蔵圧熱ローラやオープンヒーターを用いて行うことができる。定着温度は一般に150乃至200℃の範囲が適当である。

以下、実施例により本発明を説明する。

#### (実施例1)

##### (ローダニンの合成)

3-カルボキシメチル-5-(p-エチルベンジリデン)ローダニンの合成

3-カルボキシメチルローダニン19.1gと、p-エチルベンズアルデヒド17.7gをDMF中、100℃で反応させた。3時間後、反応溶液を水に加え、得られる沈澱を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記化合物を得た(収率87%)。

##### (ローダニン誘導体を有する単量体の合成)

p-クロルメチルスチレン15.2gと上記得

られた3-カルボキシメチル-5-(p-エチルベンジリデン)ローダニン35gとトリエチルアミン12mlを100mlのジメチルホルムアミドに溶解し、90℃で3時間反応させる。

反応後、反応溶液を水中に注ぎ生じた沈澱を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記単量体を得た。

#### (溶液重合)

上記より得られた単量体4.8gに重合開始剤として $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを6mg、溶媒としてテトラヒドロフラン5mlを加え上記混合物を溶解し十分に分散した後重合管に仕込み脱気を数回繰り返して封管し真空状態としたアンブルを作成した。これを60℃恒温槽で30時間反応させ4.2gの本発明の重合体を得た。

#### (トナーの製造)

定着用樹脂としてスチレン-アクリル共重合体100重量部、上記得られたローダニン誘導体を側鎖に有するポリスチレン90重量部、溶剤とし

てトルエン2500重量部、THF500重量部からなる溶液を十分に混合分散し、スブレードライ法によって中心粒子11 $\mu$ mの光導電性トナーを得た。このトナーは480nm付近の青色光に光感度を有するトナーである。次に、上記得られたトナーと電子写真キャリア(フェライトキャリア、平均粒径80 $\mu$ m)と混合して負に帯電した(トナー濃度8%)。このトナーをアルミ基板上に付着させ、青色光で画像形成したところ文字部のヌケが無く、地肌カブリのない鮮やかな黄色画像が得られた。

#### (実施例2)

実施例1で得られたローダニン誘導体を側鎖に有する重合体100重量部、スチレンアクリル共重合体100重量部、電荷輸送材料として4-ジエチルアミノベンズアルデヒド1、2-ジフェニルヒドラゾン30重量部、スピロンブラック10重量部、溶剤としてトルエン2500重量部、THF50重量部からなる溶液を十分に混合し、スブレードライ法により中心粒径11 $\mu$ mの光導電

性トナーを得た。

上記得られたトナーと電子写真キャリア(フェライトキャリア、平均粒径 $80\mu\text{m}$ )。このトナーをアルミ基板上に付着させ、白色光による像露光を行い、原稿像に対応する黒色のトナー画像を得た。得られた画像は地肌カブリのない鮮明なものであった。

#### (実施例3)

##### (ローダニンの合成)

3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニンの合成

3-アミノローダニン $18.1\text{g}$ と、P-エチルベンズアルデヒド $17.7\text{g}$ をDMF中、 $100^\circ\text{C}$ で反応させた。3時間後、反応溶液を水に加え、得られる沈澱を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記化合物を得た(収率 $87\%$ )。

##### (ローダニン誘導体を有する単量体の合成)

メタクリル酸クロライド $15.2\text{g}$ と上記得られた3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデ

スブレードライ法によって中心粒子 $11\mu\text{m}$ の光導電性トナーを得た。このトナーは $480\text{nm}$ 付近の青色光に光感度を有するトナーである。次に、上記得られたトナーと電子写真キャリア(フェライトキャリア、平均粒径 $80\mu\text{m}$ )と混合して負に帯電した(トナー濃度 $8\%$ )。このトナーをアルミ基板上に付着させ、青色光で画像形成したところ文字部のヌケが無く、地肌カブリのない鮮やかな黄色画像が得られた。

#### (実施例4)

##### (ローダニンの合成)

3-(P-クロルメチルフェニル)-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニンの合成

3-(P-クロルメチルフェニル)ローダニン $19.3\text{g}$ と、P-エチルベンズアルデヒド $17.7\text{g}$ をDMF中、 $100^\circ\text{C}$ で反応させた。3時間後、反応溶液を水に加え、得られる沈澱を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記化合物を得た(収率 $84\%$ )。

##### (ローダニン誘導体を有する単量体の合成)

ン)ローダニン $30.7\text{g}$ を $100\text{ml}$ のピリジンに溶解し、 $80^\circ\text{C}$ で3時間反応させる。

反応後、反応溶液をメタノール中に注ぎ生じた沈澱をTHF/メタノールで再沈澱して減圧乾燥し上記単量体を得た。

##### (溶液重合)

上記より得られた単量体 $4.3\text{g}$ に重合開始剤として $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを $6\text{mg}$ 、溶媒としてテトラヒドロフラン $5\text{ml}$ を加え上記混合物を溶解し十分に分散した後重合管に仕込み脱気を数回繰り返して封管し真空状態としたアンブルを作成した。これを $60^\circ\text{C}$ 恒温槽で30時間反応させ $4.4\text{g}$ の本発明の重合体を得た。

##### (トナーの製造)

定着用樹脂としてスチレン-アクリル共重合体 $100$ 重量部、上記得られたローダニン誘導体を側鎖に有するポリメタクリル酸クロイド $100$ 重量部、溶剤としてトルエン $2500$ 重量部、THF $500$ 重量部からなる溶液を十分に混合分散し、

メタクリル酸 $8.6\text{g}$ と上記得られた3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニン $41.2\text{g}$ を $12\text{ml}$ のトリエチルアミンの溶解したジメチルホルムアミド $100\text{ml}$ に溶解し、 $100^\circ\text{C}$ で3時間反応させる。

反応後、反応溶液をメタノール中に注ぎ生じた沈澱をTHF/メタノールで再沈澱して減圧乾燥し上記単量体を得た。

##### (溶液重合)

上記より得られた単量体 $4.7\text{g}$ に重合開始剤として $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを $6\text{mg}$ 、溶媒としてテトラヒドロフラン $5\text{ml}$ を加え上記混合物を溶解し十分に分散した後重合管に仕込み脱気を数回繰り返して封管し真空状態としたアンブルを作成した。これを $60^\circ\text{C}$ 恒温槽で30時間反応させ $4.4\text{g}$ の本発明の重合体を得た。

##### (トナーの製造)

定着用樹脂としてスチレン-アクリル共重合体 $100$ 重量部、上記得られたローダニン誘導体を

側鎖に有するポリメタクリル酸クロイド110重量部、電荷輸送材料として4-ジエチルアミノベンズアルデヒド1、2-ジフェニルヒドラゾン20重量部、溶剤としてトルエン2500重量部、THF500重量部からなる溶液を十分に混合分散し、スプレードライ法によって中心粒子12 $\mu$ mの光導電性トナーを得た。このトナーは480nm付近の青色光に光感度を有するトナーである。次に、上記得られたトナーと電子写真キャリア（フェライトキャリア、平均粒径80 $\mu$ m）と混合して負に帯電した（トナー濃度8%）。このトナーをアルミ基板上に付着させ、青色光で画像形成したところ文字部のヌケが無く、地肌カブリのない鮮やかな黄色画像が得られた。

（発明の効果）

上記実施例からも明らかなように、本発明により得られる光導電性トナーは、増感剤を含有することなく可視光領域で優れた光導電性をしめすために、少ない構成材料で光導電性トナーが得られ、トナー中の各添加剤の様な分散が可能となりト

ナー粒子個々の特性が均一になる。よって、画像形成に際しても地肌カブリのない鮮明な画像が得られる。

また、結着樹脂が光導電体でしかも鮮やかな橙色をしめすために、着色剤を含有することなく、透光性にすぐれた光導電性黄色トナーが得られる。

特許出願人 三田工業株式会社